

# Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343258

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 C 43/11

41/03

43/13

識別記号

F I

C 0 7 C 43/11

41/03

43/13

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-149982

(22) 出願日

平成10年(1998)5月29日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 島村 信之

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電

化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外7名)

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオール製造方法

(57) 【要約】

【課題】 3価以上のポリオールのアルキレンオキサイドの付加はアルコールが固体又は高粘度の液体であるため反応効率が悪く、副生成物が生ずる。

【解決手段】 3価以上のポリオールに対して5～50重量%の水の存在下、ポリオール1モルに対してアルキレンオキサイドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加反応させ、次いで、系内に存在する水を除去し、更にその後アルキレンオキサイドを付加させる工程を有するポリエーテルポリオールの製造方法。この方法によって、副生成物が少なく、効率の良い反応でポリエーテルポリオールを製造できる。

## Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $n$  個（但し、 $n$ は3以上の数）の水酸基を有するポリオールにアルキレンオキシドを付加させてポリエーテルポリオールを製造する方法において、

（1）ポリオールに対して5～50重量%の水の存在下、ポリオール1モルに対してアルキレンオキシドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加反応させる工程；

（2）その後、系内に存在する水を除去する工程；を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項2】  $n$  個（但し、 $n$ は3以上の数）の水酸基を有するポリオールにアルキレンオキシドを付加させてポリエーテルポリオールを製造する方法において、

（1）ポリオールに対して5～50重量%の水の存在下、ポリオール1モルに対してアルキレンオキシドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加反応させる工程；

（2）その後、系内に存在する水を除去する工程；

（3）その後、更にアルキレンオキシドを付加させる工程；を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエーテルポリオールの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルコールやフェノールに、エチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加させたポリエーテルは、非イオン界面活性剤として広範囲に応用されている。ポリエーテルを製造する場合、一般的には、まず主原料となるアルコールを加圧可能な反応槽に仕込んだ後、適当な触媒を仕込み、然る後にエチレンオキシド等を供給して加熱攪拌するといった方法が採られる。主原料のアルコールとして、ラウリルアルコール等の常温で液状アルコールを使用する場合は、液の粘度も低く、特別な操作無しに反応させることができる。又、ステアリルアルコール等の常温では固体のアルコールも、通常はアルキレンオキシドを付加させる反応温度の付近（80～120℃程度）では液体となるため、製造上特段の困難は無い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、主原料のアルコールとして3価以上のポリオール、例えばトリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等を使用する場合、これらは融点が高いために、ポリエーテル製造のための通常の反応温度である80～120℃付近でも依然として固体の状態のままか、あるいは液状になったとしても非常に粘度の高い液体である。これらのアルコールが固体状態のままであると、攪拌がほとんど不可能か、又は非常に効率の悪い攪拌しか行うことができない。従って、各反応成分の十分な混合が行われず、アルキレンオキシドとアルコールとの接触回数が少なく、従って反応が十分に進行しないという問題が生ずる。これは液

の粘度が非常に高い場合も同様である。このような融点の高いポリオールでも、それに1モル乃至数モル程度のアルキレンオキシドを付加させた化合物は液体であり粘度も低くなり流動性が現れてくるので、それに更にアルキレンオキシドを付加させる反応を行うことはそれ程難しい操作ではない。しかし、これらのポリオールに最初の1～2モルのアルキレンオキシドを付加させることは上述したように大変大きな困難を伴うものである。主原料のポリオールに流動性を持たせるためには溶媒を使用する方法があるが、溶媒を大量に使用することは1バッチ当たりに製造できる製品の量が減少することとなり効率的ではない。又、アルキレンオキシドは非常に反応性が高いので溶媒と副反応を起こすおそれもある。例えば、溶媒として大量の水を使用して反応を続けると、アルキレンオキシドが水と反応してポリアルキレングリコールが大量に副生してしまうという問題が生ずる。従って本発明の目的は、副生成物が少なく効率のよい、ポリエーテルポリオールの製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような融点の高いポリオールを主原料として、これにアルキレンオキシドを効率よく付加させる方法について検討の結果、特定の量の水分の存在下であらかじめ少量のアルキレンオキシドの付加反応を行わしめることにより、上記の課題が解決できる事を見出し本発明を完成した。

【0005】即ち本発明は、 $n$  個（但し、 $n$ は3以上の数）の水酸基を有するポリオールにアルキレンオキシドを付加させてポリエーテルポリオールを製造する方法において、

（1）ポリオールに対して5～50重量%の水の存在下、ポリオール1モルに対してアルキレンオキシドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加反応させる工程；

（2）その後、系内に存在する水を除去する工程；を有するポリエーテルポリオールの製造方法である。更に、本発明は、 $n$  個（但し、 $n$ は3以上の数）の水酸基を有するポリオールにアルキレンオキシドを付加させてポリエーテルポリオールを製造する方法において、

（1）ポリオールに対して5～50重量%の水の存在下、ポリオール1モルに対してアルキレンオキシドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加反応させる工程；

（2）その後、系内に存在する水を除去する工程；

（3）その後、更にアルキレンオキシドを付加させる工程；を有するポリエーテルポリオールの製造方法である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法で使用する主原料である $n$  個（但し、 $n$ は3以上の数）の水酸基を有するポリオールとしては例えば、トリオキシソブタン、

## Best Available Copy

(3)

3

1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、1, 2, 3, 4-ペンタテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサテトロール、1, 2, 4, 5-ペンタテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサテトロール、ジグリセリン、ソルビタン等の4価アルコール；アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグレセリン等の5価アルコール；ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール；蔗糖等の8価アルコール、ポリグリセリン等が挙げられる。これらのうち、工業的によく使用されるポリオールは、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等である。

【0007】又、アルキレンオキサイドとしては例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、長鎖 $\alpha$ -オレフィンオキサイド等が挙げられ、これらのアルキレンオキサイドは単独又は混合して使用することができる。本発明の製造方法においては、(1)工程においてまず主原料となる3価以上のポリオールに対して5~50重量%の割合で水を仕込み、粘度の低い液状又はスラリー状とする。水の仕込み量が5重量%に満たないと、十分な流動性のあるポリオールとならないためにアルキレンオキサイドとポリオールの反応が十分進まなくなり、一方、水の仕込み量が50重量%を超えると副生成物であるポリアルキレングリコールの生成が増加するばかりある。又、その後の脱水工程でも多くの時間とエネルギーが必要となり製造上不利になる。ポリオールに対して仕込む水の割合は、10~40重量%がより好ましい。

【0008】続いて、 $n$ 価のポリオール1モルに対してアルキレンオキサイドを $1/n \sim 1.5n$ モルの割合で付加反応させる。この付加反応は、特定量の水を添加したことにより主原料のアルコールが粘度の低い液状又はスラリー状になっているので、容易に進行する。この付加反応は、ある特定量の水分が存在するポリオールに対して、ここに示す一定の範囲のモル数のアルキレンオキサイドの付加反応を行わせる。アルキレンオキサイドの反応モル数がポリオール1モルに対して $1/n$ モルより少ない場合には、付加させた中間体の流動性が十分で

4

ないため、以後の反応が進行しない。同じく1.5 $n$ モルよりも多い場合には、アルキレンオキサイドが系内の水と反応して副生成物が増加する。

【0009】このアルキレンオキサイドの付加反応の条件は特に限定されないが、温度は好ましくは30~150℃程度、より好ましくは80~140℃程度である。反応時間は、アルキレンオキサイドの付加モル数にもよるが、通常は30分~24時間程度である。反応圧力は常圧~6.0 $\text{kg/cm}^2$ 程度である。アルキレンオキサイドの付加反応にあたって触媒は使用しても使用しなくてもよい。使用する場合は、水酸基に対するアルキレンオキサイドの付加反応を促進する通常の酸触媒又はアルカリ触媒が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムアルコラート、カリウムアルコラート等のアルカリ金属化合物が好ましく、特にアルカリ金属水酸化物が好ましい。使用量は特に限定されないが、通常主原料のポリオールに対して0.1~1重量%程度が好ましい。その後の(2)工程では、(1)工程の付加反応が終了した後、系内に存在する水を除去する。水を除去する方法は特に限定されないが、通常は加温攪拌しながら減圧して除去する方法が好ましい。この工程で水を十分除去しないで以後の工程でアルキレンオキサイドを導入すると、副反応が起こりポリアルキレンオキサイドが副生してしまう。 $n$ 価のポリオール1モルに対してアルキレンオキサイドを $1/n \sim 1.5n$ モル付加させれば副生成分の生成が少なく製造目的物が得られる。

【0010】製造目的物として、 $n$ 価のポリオール1モルに対してアルキレンオキサイドを1.5 $n$ モル以上付加させたものを得たい場合は、(2)工程における水の除去が終了した後、更に(1)工程と同様の反応条件の下でアルキレンオキサイドを付加させればよい。この反応ではポリオールにすでに少量のアルキレンオキサイドが付加したものであるため、加熱により液体となり通常の方法により困難なく反応を行うことができる。本発明の製造方法によれば、融点が高いためにアルキレンオキサイドと反応させるのが困難であったポリオールも、特定量の水を添加することで粘度の低い液状又はスラリー状になり、余分な副反応を引き起こすことなく、容易に且つ効率よくアルキレンオキサイドと反応させることができ、又、反応時間も短縮することができる。又、反応の途中で水を除去するため、更にアルキレンオキサイドの多量の付加反応を行ってもポリアルキレングリコールも殆ど副生することが無い。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、部及び%は特に記載がない限り重量基準である。

(実施例1) 10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール) 340g (2.5モル)、

## Best Available Copy

(4)

5

水酸化カリウム5.6g、蒸留水113gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ペンタエリスリトール及び触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、エチレンオキサイド220g(5.0モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下に減圧して系内の水及び揮発分を留去した。続いて、水酸化カリウム16.9gを加え、130℃にて加圧下、第二段目のエチレンオキサイドを6.930g(157.5モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下の減圧下で未反応のエチレンオキサイドを留去し、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物を製品として得た。

【0012】(実施例2)10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール)272g(2.0モル)、水酸化カリウム5.0g、蒸留水90.7gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ペンタエリスリトール及び触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、プロピレンオキサイド232g(4.0モル)を導入した。反応が進行し反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下に減圧して系内の水及び揮発分を留去した。続いて、水酸化カリウム18.4gを加え、130℃にて加圧下、第二段目のプロピレンオキサイドを7.308g(126.0モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下の減圧下で未反応のプロピレンオキサイドを留去し、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物を製品として得た。

【0013】(実施例3)10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール)272g(2.0モル)、水酸化カリウム1.3g、蒸留水136gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ペンタエリスリトール及び触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、プロピレンオキサイド232g(4.0モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下に減圧して系内の水及び揮発分を留去した。続いて、水酸化カリウム18.4gを加え、130℃にて加圧下、第二段目にエチレンオキサイドを704g(16.0モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下の減圧下で未反応のエチレンオキサイドを留去し、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイドとエチレンオキサイド付加物を製品として得た。

【0014】(実施例4)10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール)340g

6

(2.5モル)、水酸化カリウム5.7g、蒸留水34gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ペンタエリスリトール及び触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、プロピレンオキサイド870g(15.0モル)を導入した。反横が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下に減圧して系内の水及び揮発分を留去し、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物を製品として得た。

10 【0015】(実施例5)10リットルの反応容器にソルビトール(6価のポリオール)364g(2.0モル)、水酸化カリウム8.9g、蒸留水121gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ソルビトール及び触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、エチレンオキサイド528g(12モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下に減圧して系内の水及び揮発分を留去した。続いて、130℃にて加圧下、第二段目のエチレンオキサイドを2.112g(48モル)を導入した。反応が進行し、反応器内の圧力が一定となった時点から更に30分間熟成させた後、10mmHg以下の減圧下で未反応のエチレンオキサイドを留去し、ソルビトールのエチレンオキサイド付加物を製品として得た。

20 【0016】(比較例1)10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール)340g(2.5モル)、水酸化カリウム5.6gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、触媒を溶解させた。その後、130℃に昇温して加圧下、エチレンオキサイドを付加させようとしたが、ペンタエリスリトールに触媒が十分溶解していないために反応が進まなかった。

30 【0017】(比較例2)10リットルの反応容器にソルビトール(6価のポリオール)364g(2.0モル)、水酸化カリウム8.9gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、触媒を溶解させた。その後130℃に昇温して、加圧下、エチレンオキサイド528g(12.0モル)を導入した。しかし、ベースのソルビトールの粘度が非常に高く攪拌できなかったため、反応が進まなかった。

40 【0018】(比較例3)10リットルの反応容器にペンタエリスリトール(4価のポリオール)340g(2.5モル)、水酸化カリウム5.6g、蒸留水340gを仕込み、温度を100℃に保持して1時間攪拌し、ペンタエリスリトール及び触媒を溶解させた。その後、実施例1と同様の反応工程を経て製品を得た。

50 【0019】(比較例4)第二段目のエチレンオキサイドの付加反応前の脱水工程を行わない以外は実施例1と同様の反応を行い、製品を得た。以上の実施例及び比較例で得られた製品について、GPCにより副生成物を分

## Best Available Copy

(5)

7

8

析した。その結果を表1に示す。

\* 【表1】

【0020】

\*

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
付加モル数	65	65	10	6	30	65	65
複生成分量	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	約5%	約10%

【0021】副生成物の分子量は約1,500~2,000であった。この結果から明らかなように、本発明の方法でアルキレンオキサイドの付加を行った場合には、比較例3の系内に水が多量に存在する場合、或いは比較例4のように適当量に水が存在しても途中で脱水を行わない場合に比べて、副生成物の量が著しく減少した。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法により、ペンタエリスリトールのような融点の高いポリオールでも容易に且つ効率よくエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加することができ、ポリアルキレングリコールのような副生成物を多量に生ずることがない。

# Best Available Copy

AN 2000-139554 [13] WPIDS

DNC C2000-043364

TI Manufacture of polyether polyol used as nonionic surfactant - involves reacting specific amount of alkylene oxide and polyol with water and removing water content from reaction system.

DC A25 A97 D25

PA (ASAE) ASAHI DENKA KOGYO KK

CYC 1

PI JP 11343258 A 19991214 (200013)\* 5 C07C043-11

ADT JP 11343258 A JP 1998-149982 19980529

PRAI JP 1998-149982 19980529

IC ICM C07C043-11

ICS C07C041-03; C07C043-13

AB JP 11343258 A UPAB: 20000419

NOVELTY - A method for manufacture of polyether polyol involves adding  $1/n$  to  $1.5n$  mols of alkylene oxide having 3 or more hydroxyl groups to one mole of polyol in the presence of 5-50% water, where  $n$  = number of hydroxyl groups. Water is removed from the reaction system and alkylene oxide is further added.

USE - Used as nonionic surfactant.

ADVANTAGE - Polyol of high melting point such as pentaerythritol can be efficiently manufactured by simple method without producing by-products such as polyalkylene glycol.

Dwg. 0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A05-H01; A12-W12C; D11-A03A